MeV $^{129}Xe^{19+}$引起 GaN 薄膜微结构和光学性能变化机理研究*

刘爽，郜洋，王钦玮，张丽卿†，马婷婷，周磊，周强，郝辰春，郭德成，邱荣

(极端条件物质特性联合实验室 西南科技大学，四川 绵阳 621010)

摘 要: GaN 薄膜因其优异的光电性能和结构稳定性被广泛应用于航空航天、核工业等辐射环境中。载能离子对 GaN 薄膜的辐照效应有待澄清。本文通过高分辨率 X 射线衍射(HRXRD)和紫外-可见(UV-Vis)光谱分析技术，研究不同剂量的 8 MeV $^{129}Xe^{19+}$引起 GaN 薄膜微结构、晶格应变、透射率及禁带宽度随剂量的变化规律。HRXRD 结果显示，低剂量 $^{129}Xe^{19+}$离子引起 GaN 薄膜动态退火修复，衍射峰半高宽变窄。随着辐照剂量的增加，衍射峰劈裂、逐渐向小角度偏移且半高宽展宽，表明较高剂量辐照导致 GaN 薄膜晶格畸变膨胀且损伤的晶面层生成。此外，通过分析 GaN 薄膜晶格应变与衍射层的厚度发现，衍射层厚度随剂量先略微增大而后减小，逐渐增加的应变引起了 GaN 晶格的扭曲和畸变。UV-Vis 结果表明，透射率随离子剂量的增加先略微增大而后逐渐减小，同时，禁带宽度随剂量从 3.40 eV 先增大到 3.42 eV 而后减少至 3.19 eV，且较大剂量辐照后，在 450 nm(约 2.75 eV)附近出现明显的吸收峰。

关键词：重离子辐照；GaN 薄膜；透射率；光学带隙能；微结构

中图分类号: **文献标志码: A** **doi:**

1 引言

氮化镓（GaN）作为第三代宽禁带半导体材料一直是学术界研究的热点。由强共价键键合而成的 GaN 属于六方密堆积空间排列，在室温下通常呈纤锌矿结构，其直接带隙宽度约为 3.40 eV，具备优良的抗辐照性能和高击穿电场[1]。GaN 中子敏感型场效应晶体管(Neutron-sensitive FET)和伽马射线探测器可以实现对反应堆、加速器等辐射环境的监控[2, 3]。同时，GaN 还可以与其他Ⅲ族金属元素组合形成带隙可连续调节的合金材料，制备蓝光和紫外发光二极管，成为优质的半导体光源，在日常照明、细胞成像、消毒杀菌等方面被广泛应用。并且，GaN 出色的电学特性(如高开关速度和高电子饱和漂移速率)使得 GaN 高电子迁移率

收稿日期： yyyy-mm-dd; **修改日期**：yyyy-mm-dd

基金项目: 国家自然科学基金 (Grant No. 11675231)，四川省重点研发项目 (Grant No. 2022YFG0263)和引进人才项目 (Grant Nos. 21zx7109, 21zx7110)

作者简介: 刘爽 (2001 -)，女 (汉族)，四川省、南充市，硕士研究生，凝聚态物理学；E-mail：1354522568@qq.com

† **通信作者:** 张丽卿，E-mail：liqingzhang07@163.com

晶体管(HEMT)能够在高温高频条件下稳定工作[4]。所以，GaN 基半导体器件在通信系统中能扩大通信覆盖范围，并满足数据的高速传输需求。因此，目前 GaN 也广泛应用于军事雷达和卫星通信电子器件中[5, 6]，成为守护国防安全的“千里眼和顺风耳”。

不论是射线探测器、监控器，还是太空军用设备的数据传输系统，GaN 电子器件直接暴露在电子、质子、α 粒子、快重离子等各种有害射线辐射环境中[7]。尽管 GaN 具有优异的抗辐照性能，长期的辐照下，不可避免地引起结构的损伤和性能的劣化[8]。于是，国内外的科学家展开了一系列质子、中子、电子、重离子等辐照 GaN 的实验，研究辐照对其发光性能、电学性质和微结构的影响[7, 9]。

早期的学者使用几百 keV 的轻离子(^{12}C)与重离子(^{197}Au)轰击 GaN 薄膜，发现即使在低温条件，低能离子的核能损能量沉积在 GaN 中依然表现出显著的动态退火效应，即在离子轰击下，GaN 薄膜受损的晶格得到部分修复的现象。这是由缺陷团簇之间相互作用引起的。此外，根据 TEM 观察，发现 GaN 中出现的面缺陷（planar defects）是一种“成核位点”，随着辐照剂量的增加，辐射损伤以此“位点”为中心，缺陷以扩展的形式逐渐累积，最终导致非晶化[10]。随后，Shah 等人[11]用 750 keV Cu 离子辐照 GaN，通过 RBS/C、XRD 与 UV-Vis 等分析手段发现 Cu 离子辐照显著影响了氮化镓薄膜的结构和光学性能。尽管 Cu 原子能与 N 原子成键，但 Cu 原子取代了 GaN 晶格中的 Ga 原子后，晶格结构仍然被破坏，造成损伤。随着辐照剂量的增加，晶格损伤加剧，GaN 薄膜的折射率降低，消光系数增大，带隙能下降，薄膜的光学吸收性增强。接着，Moisy 等人[12]使用几十个 MeV 能量的惰性气体离子(He、Ar、Xe 等)辐照 GaN，结合 UV-vis 和 Raman 光谱分析，发现辐照后的 GaN 薄膜带隙变窄，光吸收率增强，且在 2.8 eV 附近出现了新的吸收带。这一吸收带被解释为由快重离子核能损引起的晶格缺陷(尤其是 Ga 空位)所形成的色心引起的。Qadri 等人[13]对几百 keV 和几个 MeV 的 Si、Mg 和 Ar 离子辐照后的 GaN 薄膜进行了 XRD 分析，发现这些离子辐照不仅导致 GaN 晶格膨胀，还引起了双轴应力的产生。这种应力不仅显著的影响影响了 c 面晶格参数，同时还会对 a 面晶格参数产生影响。同时，Hu 等人[14]在高能重辐照 GaN 的研究中，通过 Raman 光谱，也观测到类似的应力。他们利用 25 MeV 的 Kr 离子和 9.5 MeV 的 Bi 离子辐照 GaN 薄膜后，分析发现，高剂量辐照下 Raman 光谱的 E_2(high)振动模式出现蓝移。计算表明，这种蓝移现象是由残余压缩应力引起的，而这种应力源自于辐照过程中晶格缺陷的增加和局部变形。

可见，能量不同的、不与基体原子成键的惰性气体离子和能与基体原子成键的非惰性气体离子都不同程度地引起 GaN 结构和性能的损伤，keV 能量的与几十个 MeV 能量的离子引

起相似的损伤效应。但通常 keV 能量的离子通过与基体原子弹性碰撞，以核能损的形式将能量传递给基体原子。而 MeV 能量的离子与基体原子作用的形式同时具有电离激发(电子能损)和弹性碰撞(核能损)，相互作用是一个较复杂的过程。为了探讨 MeV 能量的离子对 GaN 材料的损伤机制，本文选取化学性质稳定、不易与 GaN 形成化学键的 8 MeV 的 $^{129}Xe^{19+}$作为辐照离子，借助 HRXRD 和 UV-Vis 分析方法，研究 GaN 薄膜在不同剂量的 Xe 离子辐照后的微结构和光学性能随剂量的变化规律，探讨 MeV 能量离子引起 GaN 损伤的能量沉积过程及其机理。

2 实验

所用实验样品是MOCVD方法在蓝宝石衬底上生长的n型GaN薄膜，表面晶向为<0001>，膜厚约 3 μm。实验前用 SRIM 软件模拟 8 MeV 的 $^{129}Xe^{19+}$在 GaN 材料中的能损及射程。图 1 为 8 MeV Xe 离子在 GaN 薄膜中的能损随深度的变化。从图 1 中可以看出，电子能损在材料表面附近最大，约为 3.5 keV/nm，随深度的增加逐渐减小；核能损在 1.7 μm 附近达到最大，约为 1.3 keV/nm；离子射程约为 2 μm，大部分 $^{129}Xe^{19+}$停留在 GaN 薄膜中间位置，入射离子没有穿过 GaN 进入衬底层。

$^{129}Xe^{19+}$辐照实验是在中国科学院近代物理研究所 320 KV 高压原子物理实验平台完成。$^{129}Xe^{19+}$离子能量为 8 MeV，为避免沟道效应，$^{129}Xe^{19+}$离子辐照的入射角度为 7°。辐照剂量分别为 6.0×10^{10}，1.9×10^{11}，6.0×10^{11}，1.9×10^{12}，6.0×10^{12}，1.9×10^{13} ions/cm^2。辐照实验是在室温下进行的，真空度约为 10^{-7} mbar，束流强度约为 0.8 μA。

辐照后，采用 HRXRD 和 UV-Vis 光谱仪，研究辐照对 GaN 薄膜微结构与光学性能变化的影响。HRXRD 测量使用 D8 Discover X 射线衍射仪，光路中配备 Ge(220)三轴分析晶体组用以提高 X 射线的单色性。单色 Cu $K\alpha_1$ X 射线(λ=0.15406 nm)用作入射光。对所有 GaN 样品的(0002)晶面进行 ω/2θ 扫描。扫描的步长为 0.001°，$\omega/2\theta$扫描范围为 0~168°，精度为 0.0001°；φ 扫描范围 360°，精度 0.01°；χ 扫描范围-10°~90°，精度 0.01°。使用 Perkin Elmer 公司的 Lambda 900 UV/VIS/NIR 光谱仪进行 UV-Vis 透射光谱分析。钨灯和氘灯用作入射光。光谱分辨率约为 1nm。透射光谱测量的波长范围是 200-800 nm。

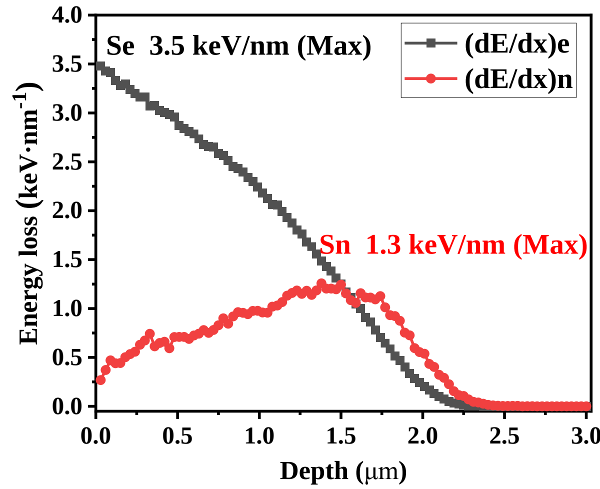


图 1 TRIM 2008 模拟的 8 MeV Xe 离子在 GaN 薄膜中的能损随深度的变化

3 结果及讨论

3.1 HRXRD 分析

为了获得辐照后 GaN 薄膜微结构和晶格应变的变化信息，对所有 GaN 样品的(0002)衍射晶面进行了 HRXRD 分析。图 2 是未辐照的样品与 $^{129}Xe^{19+}$辐照后 GaN 样品的 HRXRD 图。由图 2 可以看出，未辐照的 GaN 样品只在约 34.55°位置出现一个衍射峰，对应于 GaN 的(0002)晶面。在小剂量(6.0×10^{10}，1.9×10^{11}，6.0×10^{11} ions/cm^2)辐照后，衍射峰位减小到约 34.54°，同时半高宽明显减小。由布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可知 GaN(0002)晶面间距增大，晶格原子的长程有序度增加。这表明小剂量辐照引起 GaN 晶格膨胀的同时，退火修复了由生长造成的晶格缺陷和畸变。离子辐照的退火效应是动态的修复效应。载能离子与材料原子和电子相互作用，将能量传递给晶格原子。获得能量的晶格原子，振动加剧。在离子的动态轰击下，材料的整个晶面族扭动，释放材料中生长过程残存的应力，同时修复晶格的缺陷和扭曲畸变，使其长程有序增强。离子剂量的“动态退火效应”强烈依赖于辐射剂量、离子种类、材料属性和能损形式。通常在很低剂量和很高剂量下，才能观测到。离子辐照的退火效应在其他文献中也有类似的报道[15]。与真正的高温退火相比，二者有着本质的区别。真正的高温退火是静态的加热效应。具体是通过外加热源直接加热材料，使得材料原子的动能增大，原子在其平衡位置附件的热振动加剧，首先使空位和间隙子复合。随着退火温度的升高和退火时间的延长，材料原子的剧烈振动激活了材料中的位错、层错等缺陷，使位错扩散、攀移，最后从表面释放，进而使晶格的长程有序得以修复。高温退火退掉缺陷的同时，也退掉了晶

格内部的应力，修复晶格畸变，使原子的排列更加均匀、规整有序，从而达到改善材料结构和性能的目的[16, 17]。但真正的高温退火对一些复杂缺陷（位错环、空洞、气泡等）也无能为力[16, 17]。在大剂量(1.9×10^{12}，6.0×10^{12}，1.9×10^{13} ions/cm^2) Xe 离子辐照后，随着剂量增加，GaN(0002)衍射峰位逐渐减小到 34.53°、34.49°和 34.45°，同时半高宽出现显著的展宽现象，甚至分裂出多个卫星峰(如图 2 中典型的 B 峰)。值得注意的是位于约 34.55°的主峰几乎消失。这表明大剂量辐照后，随着辐照剂量的增加，GaN 晶格逐渐膨胀，晶格的畸变程度与原子的混乱程度增大。这种晶格膨胀现象与已有的结果比较发现，在相近的离子剂量下，Xe 离子比 Kr 和 Ne 离子引起更明显的晶格畸变和损伤[18]。几个 MeV 重离子(Xe、Kr、Ne)对 GaN 的损伤主要归因于核能损的能量沉积。

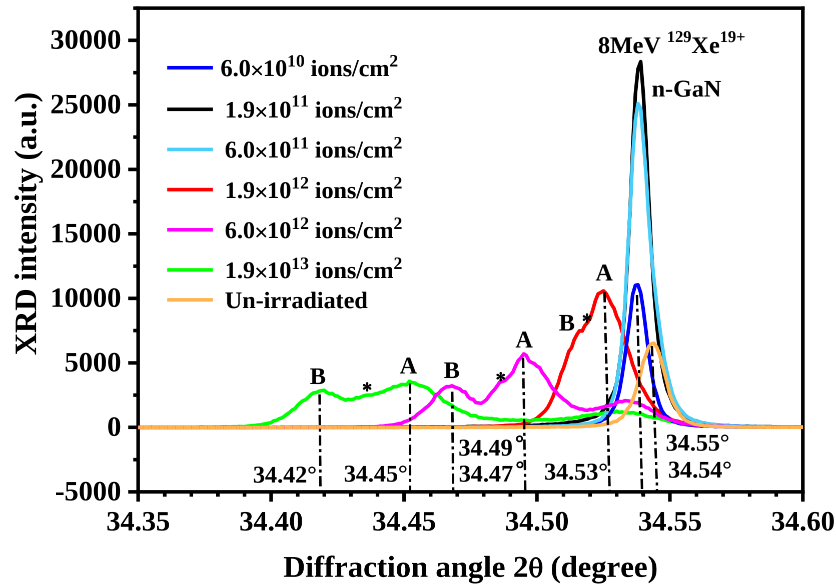


图 2 不同剂量 8 MeV 的 $^{129}Xe^{19+}$辐照 GaN 后的 HRXRD 图

从图 1 中模拟的 Xe 离子在 GaN 中的能量沉积随深度分布规律可知：在 GaN 表面 Xe 离子主要以电子能损(Se)的方式沉积能量；在离子射程末端附近(晶格受损最严重的区域)，以弹性碰撞的核能损(Sn)方式沉积能量更为明显。据报道[19]，当快重离子的 Se 值达到 5~15 keV/nm 时，Se 产生的无序潜径迹导致 XRD 峰半高宽展宽。但是本文中晶格扭曲膨胀严重，(0002)晶向出现了多个损伤区域，Xe 离子 Se 最大为 3.5 keV/nm，因此，推测 Se 对辐射损伤的贡献不大，Sn 在引起 GaN 晶格损伤膨胀中占据主导地位。即 8 MeV $^{129}Xe^{19+}$离子 3.5 keV/nm 的最大电子能损不足以引起明显的晶格扭曲膨胀[12, 19]。而且，在 8 MeV $^{129}Xe^{19+}$的轰击下，$^{129}Xe^{19+}$与 GaN 中的原子发生弹性碰撞，破坏 Ga-N 化学键，当沉积的能量大于原子的移位

阈能时(Ga 原子的位移阈能为 20.5 eV，N 的位移阈能为 10.8 eV)[20]，导致 Ga 原子与 N 原子离开晶格位置，诱导了间隙原子和空位产生，这些间隙原子与 GaN 晶格相互挤压产生局部应力导致晶格膨胀。随着辐照剂量的增加，间隙子浓度增加，产生的内应力增大，破坏晶格长程有序，引起晶格扭曲畸变。大剂量(1.9×10^{12}，6.0×10^{12}，1.9×10^{13} ions/cm^2)辐照后，GaN(0002)衍射峰半高宽逐渐展宽且分裂出多个卫星峰。这说明在(0002)晶向，出现了多个平行于主晶面、但晶面间距显著增大的损伤区域。文献[21]报道的由 Se 主导(Sn 很小可以忽略)的 GaN(0002)衍射峰也会向小角度偏移，但并没有衍射峰明显分裂的现象，这进一步说明了 8 MeV 的 $^{129}Xe^{19+}$在 GaN 中的辐射损伤主要是以核能损的能量沉积方式造成的。

同时，从图 2 中看出，当辐照剂量大于 1.9×10^{12} ions/cm^2 时，衍射峰强度逐渐减弱，观察到明显的衍射峰分裂现象[22]，说明有平行于(0002)晶面的损伤晶面层生成。由核能损为主的能量沉积在 GaN 中不同深度处形成不同的损伤区域，分别是表面附近的径迹层(图 2 的 A 峰)、高度无序的损伤层(图 2*部位)和 Xe 离子的注入层(图 2 的 B 峰)[18]。随着辐照剂量的增大，衍射角向小角度偏移越大，说明晶格膨胀的程度也越大。由于辐照不仅在 GaN 中诱导了 Ga、N 间隙原子，同时引入杂质原子 Xe。Liu 等人[23]的研究中发现同剂量的 Ar 离子比 Ga 离子引起的晶格膨胀更明显，这是因为 Ga 原子与 N 原子可以形成化学键，在占据 Ga 空位时没能引起明显的晶格膨胀。而 Xe 原子与 Ar 原子同为惰性原子，且原子半径比 Ar 原子更大，所以 Xe 离子在射程末端的注入层引起的膨胀最明显。因此，图 2 中，不同剂量辐照的 HRXRD 曲线上，最小的衍射角(B 峰)来源于该剂量下 Xe 离子的注入层的衍射。平滑段没有明显衍射角的谱线(图 2*部位)来源于高度无序的离位损伤层的衍射。离主峰最近的衍射峰(A 峰)来源于近表面损伤较轻的离子径迹层。

并且，辐照后，衍射峰的半高宽明显展宽（图 2）。根据布拉格定律和 XRD 衍射原理，衍射峰半高宽与满足该晶向 X 射线探测范围内，能参与衍射的晶面族有关，峰的半高宽越窄，峰越强，表明在该晶向能参与衍射的晶面越多，反之，越少。对于多晶材料，基于这一原理的 Scherrer 公式来计算晶粒平均尺寸。对于用 HRXRD 测试的 GaN 单晶材料，衍射峰的半高宽能直接体现在 X 射线探测范围内，该晶向能满足布拉格方程、参与衍射的晶面的多少，即衍射晶层厚度。晶面越多，即衍射晶层越厚，衍射峰就越窄越强。反之，衍射峰就越弱越宽。基于这一原理，用 Scherrer 公式来估算 GaN 单晶在<0001>晶向衍射晶面层的厚度[18]。衍射层厚度和晶格应变可以间接反应 GaN 薄膜的晶格损伤程度。现将两者结合起来分析。根据以上分析和弹性力学理论(宏观应力导致晶体材料发生弹性应变，从而引起晶面间距发生相应的改变)，不同剂量下衍射层厚度和晶格应变可由 Scherrer 公式和宏观应变公

式计算[18, 24]：

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (式\ 1)$$

$$\varepsilon = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (式\ 2)$$

式 1 中，D 为衍射层厚度，k 为 0.89，β 为峰的半高宽，θ 为衍射角度。式 2 中，d_0 为未辐照 GaN 样品(0002)晶面间距，d 为辐照后 GaN 样品(0002)晶面间距。较高剂量辐照后，θ 取图 2 中 A 峰相应的衍射角，d 由图 2 中 B 峰相应的衍射角计算。

表 1 数据为由式(1)和(2)，计算出不同剂量辐照后 GaN 的衍射层厚度(D)与根据 GaN (0002)晶面间距变化计算出的晶格宏观应变(ε)。图 3 为衍射层厚度与晶格应变随辐照剂量的变化规律。

表 1 不同辐照剂量下 GaN 的衍射层厚度与晶格应变

辐照剂量(ions/cm^2)	衍射层厚度 D(nm×10^2)	应变ε(×10^{-4})
未辐照	6.75	
6.0×10^{10}	8.42	1.62
1.9×10^{11}	8.65	1.34
6.0×10^{11}	7.55	1.31
1.9×10^{12}	3.51	9.23
6.0×10^{12}	2.95	21.50
1.9×10^{13}	1.67	35.51

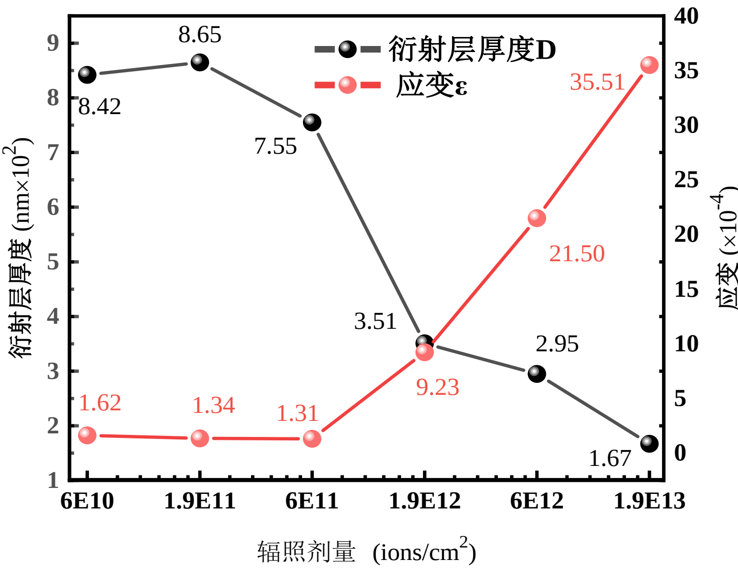


图 3 GaN 的衍射层厚度与晶格应变随辐照剂量变化规律

由表 1 数据可知，未辐照的 GaN 衍射层厚度约为 675 nm。小剂量(6.0×10^{10}，1.9×10^{11}，6.0×10^{11} ions/cm^2)辐照后，GaN 薄膜内衍射层厚度 D 最大增大到约 865 nm，晶格应变略有减小，说明小剂量退火修复了 GaN 薄膜的生长缺陷，使 GaN 薄膜内的原子排列更加整齐有序，满足布拉格衍射的晶面增多。先前有研究表明 GaN 薄膜与蓝宝石衬底之间由于晶格不匹配会形成高密度的位错，而热膨胀系数差异导致 GaN 外延膜高温生长后的降温过程中，在薄膜表面出现较大应力[15]。小剂量辐照的退火效应实际上是在离子碰撞下一些缺陷消失，应力释放，使晶体的结晶度提高。退火能同时退掉缺陷和晶格应力，所以大部分 GaN 器件在注入工艺后会进行高温工艺处理[25]。高剂量 $^{129}Xe^{19+}$辐照后，GaN 的衍射层厚度随剂量逐渐减小至约 167 nm，晶格应变逐渐增加到约 35.51×10^{-4}，说明离子辐照破坏了原子之间的密堆积结构，原子无序度逐渐增大，缺陷浓度和晶格畸变增大，晶格损伤加剧。值得注意的是在剂量从 6.0×10^{11} 增加到 1.9×10^{12} ions/cm^2 时，衍射层厚度从 755 减小到 351 nm，而此时，晶格应变从 1.31×10^{-4} 快速地增加到 9.23×10^{-4}，表明这个过程点缺陷在积累(见表 1 和图 3)。当剂量从 1.9×10^{12} ions/cm^2 继续增大，衍射层的厚度缓慢减小，但晶格应变的增加幅度相对迅速，说明大剂量辐照可能导致缺陷的重叠，损伤区域随应变扩展较慢（见表 1 和图 3）。

3.2 UV-Vis 分析

为了研究辐照后，GaN 薄膜光学性能变化，进行了 UV-Vis 透射光谱分析。图 4 为常温下 8 MeV 的 $^{129}Xe^{19+}$在不同剂量下辐照后 GaN 的 UV-Vis 透射光谱图。测量范围从 200～800 nm。从图 4 中看出，未辐照的 GaN 样品约在 363 nm 处出现尖锐的吸收边，这对应了 GaN 的禁带宽度。所有样品在 500～800 nm 范围内出现明显的干涉条纹，这是因为实验用的 GaN 薄膜是生长在 Al_2O_3 衬底上的，光在 Al_2O_3 与 GaN 界面处一部分可以直接透射出来，一部分在界面处反射后再透射出来，最后透射出的两束平行光存在光程差，当光程差满足干涉条件时就会出现图 4 中的干涉条纹[26]。在小剂量(6.0×10^{10} ions/cm^2，1.9×10^{11} ions/cm^2)的 $^{129}Xe^{19+}$辐照后，透射率略微提高，表明 GaN 薄膜中的生长缺陷在 8 MeV $^{129}Xe^{19+}$的能量沉积下，被修复。这与 HRXRD 图中观测到的晶格被修复退火效应基本一致。值得注意的是，6.0×10^{11} ions/cm^2 辐照的样品在 HRXRD 图中表现为明显的退火效应，然而在 UV-Vis 中并没有观察到透射率明显增大的现象。对此，推测可能在此剂量下，辐照修复了晶格畸变，晶体结构变得长程有序，但辐照引起电荷分布不平衡，产生了电子缺陷造成的。随着逐渐增大 $^{129}Xe^{19+}$的辐照剂量，吸收边逐渐变得平缓，GaN 的透射率逐渐下降。这是由于在带隙中引入辐照缺陷造成的。结合 Singh[24]等人的研究可知，辐照在 GaN 薄膜内形成氮空位和镓空位，其中氮

空位在导带以下充当施主能态，而镓空位则在价带以上充当受主能态。在带隙中引入的缺陷能态，使 GaN 的电子从基态激发跃迁到高能态所需的能量减少，对光的吸收范围增大，表现为图 4 中透射率的下降和带边吸收变平缓。在实验中发现 GaN 样品颜色随辐照剂量增加逐渐变黑的现象也佐证了这一点。

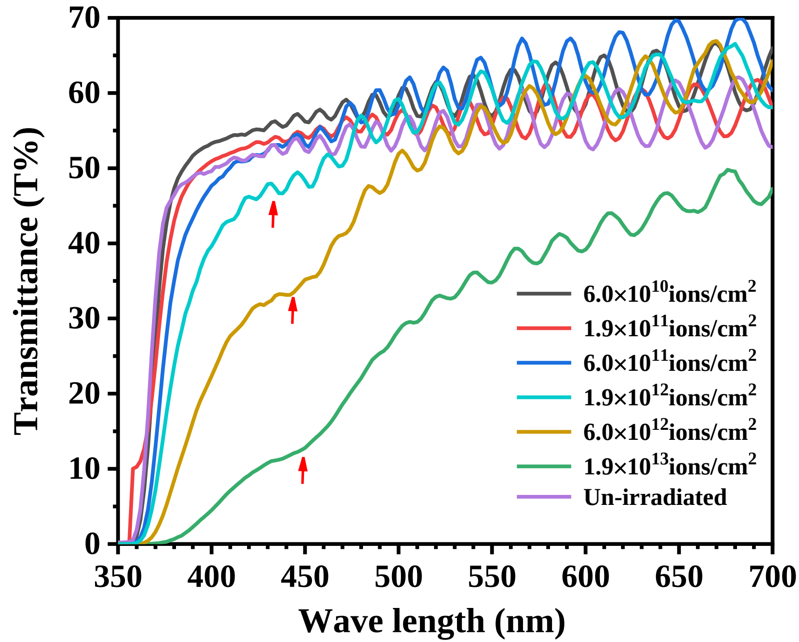


图 4 不同剂量 8 MeV 的 $^{129}Xe^{19+}$辐照 GaN 后的紫外-可见透射光谱图

而且，图 4 显示的大剂量(1.9×10^{12}，6.0×10^{12}，1.9×10^{13} ions/cm^2)辐照后，在 450 nm(约 2.75 eV)附近出现明显的吸收峰。Mosiy[12]等人也在 2.8 eV 处观察到类似的吸收峰，并发现该吸收峰对应 Raman 光谱中 300 cm^{-1} 处的振动模式。在 700 K 下退火，该吸收峰和 Raman 光谱中 300 cm^{-1} 处振动模同时能完全消失，由此证明了 2.8 eV 处吸收峰与 300 cm^{-1} 处的振动模式相关联。有研究表明，300 cm^{-1} 振动模式与无序激活拉曼散射(DARS)相关[27]，对应的声子态密度(DOS)由 Ga 原子运动主导[28]，即来自与 Ga 亚晶格相关的缺陷。Lyons[29]等用密度泛函理论(DFT)算出 Ga 空位在带隙中引入电荷跃迁能级，能量约 2.6-2.8 eV。所以图 4 中 2.75eV 处的吸收带应来源于 Ga 空位缺陷的吸收。Mosiy 等还报道了 Ga 空位的浓度与离位损伤(dpa 值)密切相关。这说明了该吸收峰主要由核能损的能量沉积引起的，本文 8 MeV Xe 离子的电子能损(Se)对 2.75 eV 吸收峰的形成并无太大贡献。因此，图 4 中 2.7eV 的吸收峰的形成主要归因于核能损(Sn)形成的 Ga 空位色心引起的。

$^{129}Xe^{19+}$辐照造成的缺陷会影响 GaN 材料的光学带隙能，利用 Tacu 关系(如下式 3)计算了不同辐照剂量下 GaN 的带隙能[11]。

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - Eg) \quad \text{（式 3）}$$

$$\alpha = -\frac{lnT}{d} \quad \text{（式 4）}$$

式 3 中，h 为普朗克常量，K 为常数，Eg 为禁带宽度。n 由材料性质决定，因 GaN 为直接带隙半导体，所以 n 为 2。α 为光吸收系数，α 由式 4 得到。式 4 中 T 为透射率，d 为 GaN 薄膜的膜厚。图 5 是根据透射谱推演出的 $\alpha h\nu \sim h\nu$ 的关系图。由式 3 可知，图 5 中曲线拟合的直线与横坐标轴的截距即为 GaN 薄膜的带隙能 Eg。从图 5 可以看出，未辐照样品的带隙为 3.40 eV。离子辐照后的 GaN 带隙变化分两个阶段：第一个阶段，在低剂量(6.0×10^{10} 和 1.9×10^{11} ions/cm^2)的 $^{129}Xe^{19+}$辐照后，带隙能从 3.40 eV 增加到 3.42 eV。这是小剂量辐照的动态退火效应，与前文 HRXRD 得到的结果基本一致。第二个阶段，随着辐照剂量的增大，GaN 的带隙能随之减小。当剂量从 1.9×10^{11} ions/cm^2 增大到 6.0×10^{12} ions/cm^2 时，GaN 的带隙能缓慢减小到约 3.33 eV。剂量高达 1.9×10^{13} ions/cm^2 时，带隙降至约 3.19 eV。这种带隙减小的现象在 Moisy[30]的另一篇报道中也有提到。这是由于辐照在带隙中引入了新的缺陷能态造成的。离子辐照首先在带隙中引入间隙原子和空位等点缺陷和局部应变区域。随着剂量增大，间隙原子与空位在晶格内迁移聚集成缺陷团簇。已有研究报道，离子辐照在 GaN 中会形成面缺陷（planar defects），并且该面缺陷是由间隙原子构成的[31]。而剩余的空位在晶体中迁移聚集成空位团簇。这些形成的缺陷能态(陷阱)，为电子跃迁提供了新的能级位置，增加对光子吸收的同时，减小了带隙能。随着离子剂量的增加，缺陷(团簇)的浓度增大，导致带隙能显著减小。另一方面，辐照引起的局部应变区域松弛扩展也形成新的缺陷态，使带隙能减小。据文献报道，辐照的作用使 GaN 的螺位错松弛，在近表面或界面附近形成部分位错和位错半环，导致激子的能隙、局部应变区相关的能隙减小[32]。这也解释了较高剂量辐照使带隙能变化越明显的现象。GaN 带隙能随剂量的这种变化趋势，与前文 HRXRD 分析的晶格应变和衍射层厚度变化总体是一致的。

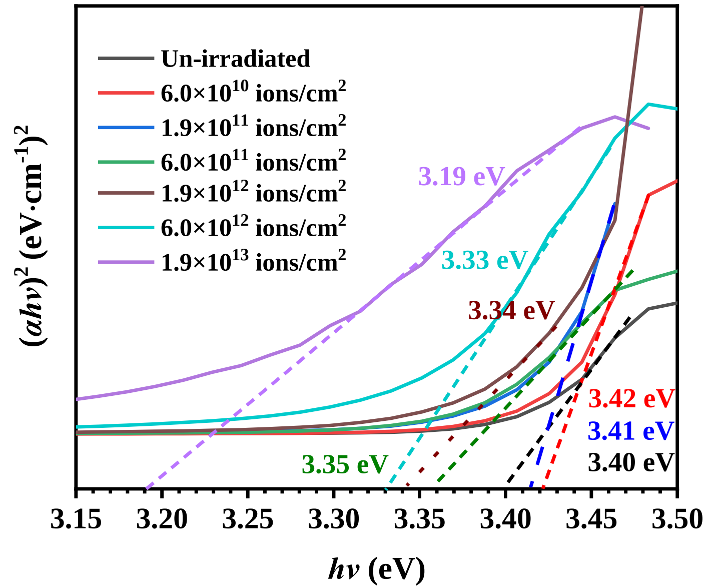


图 5 不同剂量 8 MeV 的 $^{129}Xe^{19+}$辐照 GaN 的 *αhν~hν* 关系图

4 总结

借助高分辨率 X 射线衍射与紫外-可见透射光谱分析手段，研究了不同剂量的 8 MeV $^{129}Xe^{19+}$辐照单晶 GaN 薄膜后的晶格微结构、宏观应变、透射率、禁带宽度随辐照剂量的变化规律。从 HRXRD 分析发现，小剂量辐照使 GaN(0002)晶面的衍射峰的半高宽变窄，表现为退火修复效应。随着 $^{129}Xe^{19+}$辐照剂量的增加，GaN(0002)晶面的衍射峰展宽、劈裂且逐渐向小角度偏移，表明 GaN 薄膜随剂量晶格膨胀、扭曲畸变且有损伤的晶面族生成。进一步研究 GaN 衍射层厚度与宏观应变随剂量的关系发现，低剂量辐照下的退火效应起到释放应力修复晶格的作用，使衍射层厚度增大，晶格应变减小。但高剂量辐照后，缺陷的积累使衍射层厚度随剂量逐渐减小，晶格应变增大。紫外-可见透射光谱分析表明，小剂量下的退火修复效应轻微增大 GaN 的透射率和光学带隙能。大剂量辐照产生的缺陷引起 GaN 的透射率随剂量逐渐降低，光学带隙能逐渐小到 3.19 eV。这些与 HRXRD 分析的变化规律基本一致。并且约在 2.75 eV 处形成由 Ga 空位引起的吸收峰。上述 GaN 薄膜微结构和光学性能变化主要归因于 8 MeV $^{129}Xe^{19+}$的核能损能量沉积。本项研究为 MeV 的快重离子对 GaN 的辐照损伤研究提供了参考数据。GaN 作为一种优秀的发光材料，辐照引起的缺陷类型以及缺陷浓度对发光性能的影响需要进一步分析研究。

致谢 本工作由国家自然科学基金 (Grant No. 11675231), 四川省重点研发项目 (Grant No. 2022YFG0263)

和引进人才项目 (Grant Nos. 21zx7109, 21zx7110)支持。

参考文献：

[1] DIMITRIJEV S, HAN J, MOGHADAM H A, et al. Power-switching applications beyond silicon: Status and future prospects of SiC and GaN devices[J]. MRS Bulletin, 2015, 40(5): 399-405. doi: 10.1557/mrs.2015.89.

[2] POLYAKOV A Y, PEARTON S J, FRENZER P, et al. Radiation effects in GaN materials and devices[J]. J Mater Chem C, 2013, 1(5): 877-887. doi: 10.1039/c2tc00039c.

[3] LIU S X, ZHANG W, ZHANG Z H, et al. Performance of real-time neutron/gamma discrimination methods[J]. Nuclear Science and Techniques, 2023, 34(1): 8. doi: 10.1007/s41365-022-01160-5.

[4] VILAS BÔAS A C, DE MELO M A A, SANTOS R B B, et al. Ionizing radiation hardness tests of GaN HEMTs for harsh environments[J]. Microelectronics Reliability, 2021, 116: 114000. doi: 10.1016/j.microrel.2020.114000.

[5] AMIR H A A A, FAKHRI M A, ALWAHIB A A. Review of GaN optical device characteristics, applications, and optical analysis technology[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 42: 2815-2821. doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.727.

[6] SANDEEP V, PRAVIN J C, KUMAR S A. Ionizing radiation defects and reliability of Gallium Nitride-based III-V semiconductor devices: A comprehensive review[J]. Microelectronics Reliability, 2024, 159: 115445. doi: 10.1016/j.microrel.2024.115445.

[7] PEARTON S J, DEIST R, REN F, et al. Review of radiation damage in GaN-based materials and devices[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2013, 31(5): 05081. doi: 10.1116/1.4799504.

[8] CARDOSO J, SEDRINE N B, JÓŹWIK P, et al. Exploring swift-heavy ion irradiation of InGaN/GaN multiple quantum wells for green-emitters: the use of Raman and photoluminescence to assess the irradiation effects on the optical and structural properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(28): 8809-8818. doi: 10.1039/D1TC01603B.

[9] MARQUES J G, LORENZ K, FRANCO N, et al. Defect production in neutron irradiated GaN[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, 249(1-2): 358-361. doi: 10.1016/j.nimb.2006.04.028.

[10] KUCHEYEV S O, WILLIAMS J S, JAGADISH C, et al. Damage buildup in GaN under ion bombardment[J]. Physical Review B, 2000, 62(11): 7510. doi: 10.1103/PhysRevB.62.7510.

[11] SHAH A, HUSNAIN G, AHMAD I, et al. Cu ions irradiation impact on structural and optical properties of GaN

thin film[J]. International Journal of Modern Physics B, 2013, 27(08): 1350020. doi: 10.1142/s0217979213500203.

[12] MOISY F, SALL M, GRYGIEL C, et al. Effects of electronic and nuclear stopping power on disorder induced in GaN under swift heavy ion irradiation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2016, 381: 39-44. doi: 10.1016/j.nimb.2016.05.024.

[13] QADRI S B, MOLNAR B, YOUSUF M, et al. X-ray determination of strain in ion implanted GaN[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002, 190(1): 878-881. doi: 10.1016/S0168-583X(01)01189-2.

[14] HU P P, LIU J, ZHANG S X, et al. Raman investigation of lattice defects and stress induced in InP and GaN films by swift heavy ion irradiation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2016, 372: 29-37. doi: 10.1016/j.nimb.2016.01.031.

[15] HUANG W C, CHU C M, WONG Y Y, et al. Investigations of GaN growth on the sapphire substrate by MOCVD method with different AlN buffer deposition temperatures[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 45: 1-8. doi: 10.1016/j.mssp.2016.01.008.

[16] Zhang L Q, Chen Y G, Liu H P, et al. An investigation on structures and strains of gas-ion-implanted and post-implantation-annealed SiC[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2020, 474: 15-22. doi: 10.1016/j.nimb.2020.04.018.

[17] WEI W, WANG J, LIU Y, et al. Effects of Thermal Annealing on Optical Properties of Be-Implanted GaN Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry[J]. Crystals, 2020, 10(6). doi: 10.3390/cryst10060439.

[18] ZHANG L Q, ZHANG C H, JIA X J, et al. Structures and optical properties of Kr^{23+} and Ne^{8+}-irradiated GaN epi-layers[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2013, 307: 60-64. doi: 10.1016/j.nimb.2012.12.101.

[19] SALL M, MONNET I, MOISY F, et al. Track formation in III-N semiconductors irradiated by swift heavy ions and fullerene and re-evaluation of the inelastic thermal spike model[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(15): 5214-5227. doi: 10.1007/s10853-015-9069-y.

[20] ZHANG Y, ISHIMARU M, JAGIELSKI J, et al. Damage and microstructure evolution in GaN under Au ion irradiation[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(8): 08530. doi: 10.1088/0022-3727/43/8/085303.

[21] SURESH KUMAR V, KUMAR J, PUVIARASU P, et al. Effect of 100 MeV Ni^{9+} ion irradiation on MOCVD grown n-GaN[J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406(22): 4210-4213. doi: 10.1016/j.physb.2011.08.009.

[22] HUSNAIN G, MADHUKU M. Ion Implantation-Research and Application[M]. UK: InTechOpen, 2017: 11-38.

[23] LIU C, MENSCHING B, VOLZ K, et al. Lattice expansion of Ca and Ar ion implanted GaN[J]. Applied Physics

Letters, 1997, 71(16): 2313-2315. doi: 10.1063/1.120059.

[24] SINGH P, GHOSH S, SINGH A, et al. Defect mediated modification of structural, optical and magnetic properties of Xe^{3+} ions irradiated GaN/sapphire films[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2020, 466: 61-68. doi: 10.1016/j.nimb.2020.01.015.

[25] LIU C, WENZEL A, GERLACH J W, et al. Annealing study of ion implanted GaN[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 128: 55-460. doi: 10.1016/S0257-8972(00)00596-X.

[26] MANIFACIER J C, GASIOT J, FILLARD J P. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film[J]. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1976, 9(11): 1002. doi: 10.1088/0022-3735/9/11/032.

[27] WIESER N, AMBACHER O, ANGERER H, et al. Disorder-Activated Scattering and Two-Mode Behavior in Raman Spectra of Isotopic GaN and AlGaN[J]. 1999, 216(1): 807-811.

[28] DAVYDOV V Y, KITAEV Y E, GONCHARUK I N, et al. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN[J]. Physical Review B, 1998, 58(19): 12899-12907. doi: 10.1103/PhysRevB.58.12899.

[29] LYONS J L, VAN DE WALLE C G. Computationally predicted energies and properties of defects in GaN[J]. npj Computational Materials, 2017, 3(1): 12. doi: 10.1038/s41524-017-0014-2.

[30] MOISY F, SALL M, GRYGIEL C, et al. Optical bandgap and stress variations induced by the formation of latent tracks in GaN under swift heavy ion irradiation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2018, 431: 12-18. doi: 10.1016/j.nimb.2018.06.014.

[31] KUCHEYEV S O, WILLIAMS J S, JAGADISH C. Ion-beam-defect processes in group-III nitrides and ZnO[J]. Vacuum, 2004, 73(1): 93-104. doi: 10.1016/j.vacuum.2003.12.032.

[32] SATHISH N, DHAMODARAN S, PATHAK A P, et al. HRXRD, AFM and optical study of damage created by swift heavy ion irradiation in GaN epitaxial layers[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007, 256(1): 281-287. doi: 10.1016/j.nimb.2006.12.060.

Change Mechanisms in Microstructures and Optical Properties of GaN Films Induced by MeV $^{129}Xe^{19+}$ Ions

LIU Shuang, GAO Yang, Wang Qinwei, ZHANG Liqing †, MA Tingting, ZHOU Lei, ZHOU Qiang, HAO Chenchun, GUO Decheng, QIU Rong [1]

(*Joint Laboratory of Extreme Conditions, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010*)

Abstract: Gallium nitride (GaN) films are widely used in radiation environments, including aerospace, aviation and the nuclear industry etc., due to their excellent photoelectric properties and structural stabilities. However, the irradiation effects of energetic ion in GaN films are unclear and need to be clarified. In this work, microstructures, lattice strains, transmittance, and optical band-gap energy of GaN films induced by 8 MeV $^{129}Xe^{19+}$ ion at different fluences were investigated by high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrum analysis techniques. The HRXRD results indicate that $^{129}Xe^{19+}$ ion irradiation with low fluences induces a dynamic annealing effect in GaN films, leading to a shrinkage in the diffraction peak's full width at half maximum (FWHM). As the irradiation fluence increases, the diffraction peaks split and gradually shift toward lower angles, accompanied by a broadening in its FWHM. These suggested that high-fluence Xe ion irradiation causes lattice distortion, expansion, and the formation of damaged crystal layers in GaN films. Moreover, by analyzing the lattice strain and the thickness of the diffraction layer in GaN films, we observed that the thickness of the diffraction layer initially increases slightly and then decreases with the irradiation fluences. And the gradually increasing lattice strains lead to lattice expansions, twisting and distortions of the GaN films. The results from UV-Vis spectra show that the transmittance initially increases slightly and then gradually decreases with the ion fluences. Simultaneously, the optical band-gap energy first increases from 3.40 eV to 3.42 eV and then decreases to 3.19 eV as the ion fluence increases. In addition, after high-fluence irradiation, a pronounced absorption peak appears near 450 nm (~2.75 eV).

Key words: Heavy ion irradiation; GaN films; Transmittance; Optical band-gap energy; Microstructures

---

Received date：yyyy-mm-dd; **Revised date**：yyyy-mm-dd; ·

Foundation item：National Natural Science Foundation of China (Grant No.11675231), Sichuan Province Project (Grant No.2022YFG0263) and Talent Introduction Project (Grant Nos. 21zx7109,21zx7110)

† **Corresponding author**: ZHANG Liqing, E-mail: liqingzhang07@163.com; 1354522568@qq.com